RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

Nº de publication :
 (A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

2 320 330

PARIS

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

Nº 75 01915 2 6 Composition de polymères ionènes fonctionnels et leur utilisation. **6**1 Classification internationale (Int. Cl.²). C 08 L 79/02; C 23 F 11/14; D 21 H 3/48. 22) Date de dépôt 22 janvier 1975, à 14 h 52 mn. Priorité revendiquée : Demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 25 janvier 33 32 33 1974, n. 436.419 au nom de Raymond J. Schaper. **41** Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. - (Listes) n. 9 du 4-3-1977. Ø Déposant : CALGON CORPORATION, résidant aux Etats-Unis d'Amérique. **(72)** Invention de : **73**) Titulaire : Idem (71) Mandataire: Cabinet Regimbeau, Corre, Paillet, Martin et Schrimpf. 74

La présente invention concerne de nouvelles compositions de polymèr s ion'n s fonctionnels et leur utilisation.

C s compositions sont dérivées de structures de polyélectrolytes cationiques à base de squelette d'amines ioniques. Toutefois. 5 les compositions selon l'invention comprennent en outre divers groupes fonctionnels fixé sur ce squelette d'amine ionique. Antérieurement, les développements dans ce domaine ont eu pour but la formation de structures nouvelles uniquement afin de bénéficier de la nature cationique de la structure résultante. 10 On a accordé peu d'attention à la constitution des groupes fixés sur les atomes d'azote formant le squelette de la structure du polymère cationique et ces groupes ont en conséquence été limités généralement à de simples groupes alcovle. Au contraire, les nouvelles compositions de polymères ionènes 15 fonctionnels selon la présente invention ont, fixés sur les atomes d'azote du squelette du polymère, un certain nombre de groupes fonctionnels différents, les caractéristiques de ces groupes donnant des compositions utiles de diverses manières.

Des applications utiles de sels polymères d'ammonium

20 quaternaire sont connues depuis longtemps dans la technique.

Le brevet E.U.A N° 2 261 002 décrit un certain nombre d'utilisations pour des composés polymères linéaires d'ammonium quaternaire de la formule :

dans laquelle Hal est un halogène d'un poids atomique d'au moins 35; R¹ est un radical organique dans lequel les atomes adjacents à l'azote sont des atomes de carbone et sont reliés à d'autres atomes uniquement par de simples liaisons; R², R³ et R⁴ sont des radicaux organiques reliés à l'azote par des atomes de carbone et sont choisis de manière que pas plus d'un d'entre eux ne soit insaturé; R⁵ et R⁶ sont des radicaux organiques reliés à l'azote par des atomes de carbone et dont l'un peut être non-saturé quand R⁴ est saturé; et R¹ et R⁴ sont des radicaux organiques différents reliés à l'azote par

d s atomes de carbone et dont la somme des longueurs de chaîne dépasse cinq. Les utilisations décrites pour les compos's polymères d'ammonium quaternaire comprennent, notamment, leur utilisation comme produits chimiques photographiques, pesticides, abaisseurs de point d'écoulement, agents de réglage de dispersion des pigments et agents tensio-actifs.

Le brevet E.U.A. N° 2 271 378 décrit des composés similaires à ceux décrits dans le brevet E.U.A n° 2.261.002 et spécifie leur utilisation particulière comme agents de lutte 10 contre des organismes nuisibles.

Le brevet E.U.A N° 3 489 663 décrit la polymérisation électrolytique de monomères éthyléniquement non saturés par application d'un potentiel électrique tandis que le monomère se trouve dans un diluant liquide contenant un composé polymère d'onium ternaire ou quaternaire comme électrolyte conducteur. Une classe préférée de composés polymères linéaires d'onium quaternaire utiles dans le procédé du brevet est celle des composés constitués essentiellement de mailles représentées par la formule :

20

5

25

dans laquelle R et R' représentent chacun un radical alcoyle (y compris cycloalcoyle), aralcoyle, aryle ou alcaryle. Une autre classe préférée de composés d'onium quaternaire utiles dans le procédé du brevet est celle des composés constitués essentiellement de mailles représentées par la formule:

30

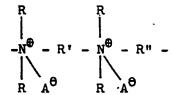
35

dans laquelle R représente un radical alcoylène ou aralcoylène.

Le brev t E.U.A. N° 3 558 314 décrit un matièr à base d'halog'nur d'argent sensibl à la lumière contenant comme sensibilisateur un composé quaternaire soluble dans l'eau ayant la formule générale :

dans laquelle Y est un radical choisi parmi les radicaux alcoyle, phénylalcoyle, hydroxyalcoyle, alcoxyalcoyle, acyloxyalcoyle, aminoalcoyle, alcoylalinoalcoyle et acylamino-alcoyle, le groupe alcoyle du radical ayant jusqu'à 18 atomes de carbone.

Le brevet E.U.A. N°3 632 507 décrit un procédé pour la floculation de particules dispersées dans des milieux aqueux, qui utilise comme agent de floculation des sels polymères d'ammonium quaternaire ayant des mailles de la formule générale :



20

25

15

5

10

dans laquelle R est un groupe alcoyle inférieur, en particulier un groupe alcoyle contenant de l à 4 atomes de carbone.

Le brevet E.U.A n° 3 632 559 décrit des polyamides solubles dans l'eau cationiquement actifs obtenus par alcoylation avec un agent d'alcoylation bifonctionnel de la formule :

$$Z - CH_2 \xrightarrow{R_1} N^{R_2} \qquad \qquad \boxed{Y \xrightarrow{R_1} N^{R_2}} CH_2 - Z$$

30

dans laquelle R_1 et R_2 sont choisis chacun parmi les radicaux alcoyle inférieur et hydroxyalcoyle inférieur.

Le brevet E.U.A. N° 3 671 468 décrit des polymères représentés par la formule :

35

5

20

25

35

dans laquelle R₁, R₂, R₃ et R₄ représentent un groupe alcoyle inférieur ou R₁ et R₂ et/ou R₃ et R₄, quand ils sont pris en même temps que l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, peuvent former des noyaux hétérocycliques.

Le brevet canadien n° 878 585 décrit un procédé de préparation d'un polyélectrolyte polymère soluble dans l'eau selon
lequel on fait réagir une classe particulière de composés
organiques dihalogénés avec une amine ditertiaire en présence
d'eau. Les polymères résultants sont utiles dans un certain
nombre d'applications comprenant l'utilisation comme adjuvants
d'égouttage, adjuvants de formation, adjuvants de rétention,
adjuvants de résistance mécanique et agents de floculation.

Le brevet d'Afrique du Sud n° 71/5573 décrit une composition polymère de masse moléculaire élevée comprenant un squelette polymère sur lequel un polymère du type ionène est greffé au moyen d'un agent de couplage. Une grande variété d'utilisations pour les compositions sont décrites.

La présente invention concerne de nouvelles compositions de polymère ionènes fonctionnels et de nouveaux produits intermédiaires fonctionnels du type diamine utiles dans la préparation de compositions de polymères ionènes fonctionnels.

Les nouvelles compositions de polymères ionènes fonctionnels 30 peuvent être représentées par la formule :

dans laquelle R représ nte le groupe CH₂ et/ou un groupe CH₂ substitué dans lequel un des atomes d'hydrogène du groupe est remplacé par un groupe allyle ou hydroxyméthyle : Y est choisi parmi :

R₁ représente le groupe :

20

où R_3 est de l'hydrogène, un halogène, un groupe alcoyle, cycloalcoyle, aryle, alcaryle, ou aralcoyle et R_{Λ} est un groupe choisi parmi

où R₃ à la même signification que ci-dessus ;
R₅ est choisi parmi les groupes alcoyle, cycloalcoyle et alcoxyalcoyle ;

 R_6 à la même signification que R_5 , ou peut aussi être un groupe aryle ;

R₇ et R₈ sont choisis indépendamment chacun parmi l'hydrogène et les groupes alcoyle, cycloalcoyle, aryle, alcaryle, aralcoyle et alcoxyalcoyle;

5

 R_2 est une chaîne alcoyle droite ou ramifiée de l à 18 atomes de carbone qui peut être interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène ou de soufre; ou un groupe aralcoyle ou cycloalcoyle;

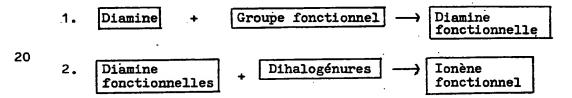
10 A^O est un anion; et x et y sont des nombres entiers de l à 10; et n est un nombre entier.

Les compositions de polymères ionènes fonctionnels selon l'invention peuvent être préparées, et se sont révélées utiles, dans un large éventail de masses moléculaires. La masse moléculaire moyenne peut être aussi basse que 300 environ ou aussi élevée que 300 000 ou plus. Ainsi, n peut être un nombre entier de 2 à 1000 ou plus. La masse moléculaire moyenne du polymère ionène fonctionnel réellement utilisé sera déterminée par les exigences de l'application particulière envisagée pour la composition polymère.

Il a été indiqué que la présente invention concerne la préparation et l'utilisation de nouvelles compositions de polymères ionèmes fonctionnels. L'expression "ionème aliphatique" a été suggérée initialement par A. Rembaum et ses collaborateurs Polymer letters, 6, 160, (1968) comme nom générique pour les amines ioniques et ce nom a été adopté depuis dans la chimie des polyélectrolytes. Le terme "ionème" est ainsi utilisé ici pour désigner des polymères contenant des groupes amine ionique, en particulier des groupes ammonium quaternaire.

Le terme "fonctionnel" est utilisé ici pour désigner des groupes substituants fixés sur les atomes d'azote du squelette du polymère d'ammonium quaternaire, qui sont dérivés de groupes chimiques, c'est-à-dire de molécules caractérisées 35 par une activité chimique reconnue, d'une manière qui va être décrite plus loin. Jusqu'à pr'sent, les r cherches et l s progr's dans l domain d s ionèn s ont concerné l'édification de structures d'i nèn s dans le but final de fournir de nouv aux polymères cationiques et l'utilisation de cette structure cationique pour une application plus proche qui dépend de la fonction cationique du polymère. Au contraire, la présente invention a pour but de fournir de nouvelles structures d'ionènes contenant des groupes fonctionnels fixés sur les atomes d'azote du squelette du polymère, donnant ainsi naissance à des structures qui peuvent avoir des propriétés très supérieures à celles possédées par les ionènes ordinaires du type alcoyle.

Les nouveaux polymères ionènes fonctionnels de la présente invention sont préparés par un procédé essentiellement à deux étapes utilisant trois matières de départ de structure 15 chimique déterminée. Ce procédé à deux étapes peut être illustré commodément par le schéma de principe suivant :



Un exemple simple servira à mieux illustrer ce procédé de préparation. Dans cet exemple, l'élément d'édification fondamental diamine est l'éthylènediamine. On fait réagir cette diamine avec l'acrylamide au moyen de la réaction de Michael pour donner la diamine fonctionnelle suivante:

5

35

dans laquelle R est CH₂-CH₂-CONH₂. Dans cet exemple, on fait réagir complètement l'éthylènediamine de manière à produire une diamine complètement substituée par des groupes propionamido. Toutefois, une telle substitution complète n'est pas nécessaire et la présente invention envisage aussi de plus bas degrés de

substitution, mais elle exige la substitution d'au moins un group fonctionn l. La diamin complèt ment substituée par des groupes propionamido est ensuite mise à réagir av c un dihalogénure, qui dans le présent exemple est l'oxyde de chloroéthyle. Il en résulte un ionène fonctionnel ayant la maille suivante:

10
$$\begin{array}{c|c} & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\$$

En utilisant plus d'un type de diamine fonctionnelle substituée, un nombre grandement accru de structures diffé15 rentes d'ionènes fonctionnels est possible. Par exemple, en plus de la tétrapropionamidoéthylènediamine utilisée ci-dessus, il est possible d'utiliser aussi de la tétraallyléthylènediamine dans la réaction avec l'oxyde de chloroéthyle. Il en résulte la maille suivante d'ionène fonctionnel:

20
$$\begin{bmatrix} R_1 & R_1 & R_2 & R_2 \\ N^{\oplus}-CH_2CH_2-N^{\oplus}-CH_2CH_2OCH_2CH_2-N^{\oplus}-CH_2CH_2-N^{\oplus} \\ R_1 & C1^{\oplus} & R_1 & C1^{\oplus} & R_2 & C1^{\oplus} & R_2 & C1^{\oplus} \end{bmatrix}$$
25 où R₁ est CH₂CH₂CONH₂ et R₂ est CH₂CH = CH₂.

Il est possible aussi de préparer des diamines fonctionnelles mixtes et la présente invention envisage l'utilisation de telles diamines fonctionnelles mixtes dans la préparation des compositions d'ionènes fonctionnels selon l'invention. Par exemple, l'addition de Michael avec l'acrylamide de la N,N-diméthylpropylènediamine, on peut préparer la diamine fonctionnelle mixte suivante:

35

30

5

Bien qu'un procédé ait été décrit pour préparer les compositions de polymères ionènes fonctionnels selon l'invention, il est évident que d'autres procédés peuvent aussi être utilisés dans la préparation des compositions selon l'invention. Par exemple, on peut utiliser une matière de départ à partir de laquelle les polymères ionènes fonctionnels selon l'invention peuvent être préparés directement. Une telle matière de départ serait, par exemple

20

Des diamines utiles pour préparer les compositions de polymères ionènes fonctionnels selon l'invention peuvent être représentées par la formule :

dans laquelle au moins un R' est H, mais de préférence de deux à quatre des groupes R' sont H. Quand R' n'est pas H, ce peut être un groupe alcoyle inférieur de l à 4 atomes de carbone ou alcényle de l à 4 atomes de carbone. R" est un groupe alcoylène à chaîne droite ou ramifiée de l à 18 atomes de carbone, la chaîne des atomes de carbone pouvant être interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygènes ou de soufre. F" peut aussi être un groupe aralcoyle, par exemple xylyle, ou

cycloalcoyle, par exemple cyclohexyl . D s composés capabl s d'introduire des groupes fonctionnels dans la préparation des p lymères ion nes fonctionn ls selon l'invention peuvent être représentés par la formule

CH₂=C

5

25

30

dans laquelle R" est choisi parmi les radicaux représentés par les formules suivantes :

où R' a la même signification que ci-dessus :

R''' est choisi parmi les groupes alcoyle, cycloalcoyle et alcoxyalcoyle:

R^{iv} a la même signification que R^{†††}, mais peut aussi être un groupe aryle :

 $R^{\mathbf{V}}$ et $R^{\mathbf{V}\mathbf{1}}$ sont choisis chacun parmi l'hydrogène et les groupes alcoyle, cycloalcoyle, aryle, alcaryle, et alcoxy-alcoyle; et AU est un anion.

Les dihalogénures utiles dans la préparation des compositions de polymères ionèmes fonctionnels selon l'invention peuvent être représentés par la formule

$$X - (R^{\dagger})_{m} - Y - (R^{\dagger})_{n} - X$$

dans laquelle X est un halogène, de préférence Br ou Cl: R' est un groupe CH2 et/ou un groupe CH2 substitué dans lequel un des atomes d'hydrogène du groupe est remplacé par un groupe alcoyle ou hydroxyméthyle;

m et n sont des nombres entiers de 1 à 10 et peuvent être identiques ou différents: et

Y est choisi parmi un groupe aryle et les radicaux représentés par les formules suivantes :

Des exemples de dihalogénures qui seraient utiles pour préparer les compositions de polymères ionènes fonctionnels selon l'invention comprennent, notamment, l'oxyde de bis-(chlorométhyle), l'oxyde de bis-(2-chloroéthyle), l'oxyde de 15 bis (2-chloropropyle), l'oxyde de bis (4-chlorobutyle), l'oxy-3-bis(2-chloropropanol-1), le sulfure de bis (2-chloroéthyle), le bis (2-chloroéthyl)sulfoxyde, la bis (2-chloroéthyl)sulfone, le sulfure de bis (3-chloropropyle), la bis (2-chloropropyl)sulfone, le bis(2-chloroéthoxy)éthane, le 1,2-bis(2-chloropropoxy)propane, le 1,3-dichloropropanone-2, le 1,3-dichloropropanol-2, la bis (2-chlorométhyl)amine, le 1,4-bis(chlorométhyl)benzène, le 1,5-bis(chlorométhyl)naphtalène, le 9,10bis(chlorométhyl)anthracène, l'oxyde de chloroéthyle et de chlorométhyle, l'oxyde de l-(4-chlorobutyl)chlorométhyle, le sulfure de chloroéthyle et de chlorométhyle, le chloroéthylchlorométhylsulfoxyde et la chloroéthyl-chlorométhyl, sulfone.

On a trouvé que les nouvelles compositions d'ionèmes fonctionnels selon l'invention sont utiles dans un certain nombre de domaines d'application différents. L'utilité de ces compositions pour une application particulière peut dépendre diversement de la nature cationique fondamentale de la structure du polymère ou des propriétés chimiques et physiques ou de l'une et des autres en même temps.

Les ionèmes fonctionnels selon l'invention sont utiles
35 dans quatre vastes domaines d'application: (1) comme adjuvants
de traitement; (2) comme importants agents de modification
dans des procédés; (3) comme additifs intéressants à un produit donné; et (4) sous la forme des produits eux-mêmes.

Comme adjuvants de traitement, les ionèn s fonctionnels de la présente invention peuvent être utilisés comme adjuvants de séparation matièr s solides/liquides, en particulier comme coagulants et agents de floculation. Ils peuvent être utilisés comme adjuvants de déshydratation pour des boues d'égouts et minérales. Ils sont utiles comme adjuvants de flottation et comme inhibiteurs de tartre et de dépôts. Dans l'industrie du papier, ils sont utiles comme adjuvants de rétention des pigments, comme adjuvants d'égouttage et aussi comme adjuvants de formation de feuilles. Les ionènes fonctionnels de la présente invention sont utiles aussi comme agents chélateurs, désémulsionnants, catalyseurs et biocides.

Comme importants agents de modification dans des procédés, les ionènes fonctionnels selon l'invention peuvent être utilisés pour modifier les propriétés rhéologiques de fluides. Ils peuvent être utilisés, par exemple, comme agents réduisant le frottement ou supprimant la turbulence, comme agents de réglage de la mobilité dans l'injection de fluides dans des gisements de pétrole pour récupération secondaire et comme agents gélifiants. Les ionènes fonctionnels peuvent être utilisés comme dispersants pour pigments, argiles, boue et d'autres matières dans des systèmes tant à base d'eau qu'à base d'huile.

Comme constituants supplémentaires intéressants de produits donnés, les ionènes fonctionnels de la présente invention peuvent être utilisés comme résines améliorant la résistance à l'état humide et à sec dans le papier et comme revêtements fonctionnels sur le papier, par exemple revêtements électroconducteurs, adhésifs et photosensibles. Ils peuvent être utilisés comme constituants de divers produits pour consommateurs, par exemple de shampodings, d'antistatiques et de produits de beauté, entre autres. Ils peuvent être utilisés comme apprêts pour textiles, comme antistatiques et dans d'autres buts. Ils peuvent être utilisés comme détergents et comme additifs détergents pour des huiles lubrifiantes par exemple.

En tant que produits eux-mêmes, les ionèmes de la présente invention peuvent être des membranes perméables utilisables,

par xemple, en électrodialys. Ils peuv nt être utilisés dans des applications biomédicales, par exemple comme matière non thrombogènes. Ils peuvent être utilisés sous la forme d gelées ou de pellicules à des fins cosmétiques. Ce peuvent être des revêtements produits par électrodéposition. Ils peuvent être utilisés comme résines échangeuses d'ions ou résines de chélation de métaux et sous la forme de complexes polysels. Ils peuvent être utilisées comme matières plastiques modifiées ou fibres modifiées.

D'autres applications particulières des ionènes fonctionnels selon l'invention qui pourraient être classées commodément
dans l'un des quatre vastes domaines d'application examinés
ci-dessus sont les suivantes : comme ignifuges, produits à
pulvériser sur les cheveux, agents de séquestre, agents
d'épaississement de graisses, mordants pour colorants et
adjuvants teintables dans des fibres et dans des pellicules
photographiques, stabilisateurs d'émulsion et émulsionnants,
inhibiteurs de corrosion, agents adoucissants pour tissus et
papier, peptisants pour halogénures d'argent et sensibilisateurs pour pellicules photographiques, agents pour l'isolement
de protéines, encres d'imprimerie et adhésifs.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent tant la préparation de compositions représentatives de polymères ionènes fonctionnels selon l'invention que l'utilisation des compositions de la présente invention dans les divers domaines indiqués.

Exemple 1

Préparation de N,N,N',N'-tétrapropionamide-éthylènediamine (TPEDA)

On utilise dans la préparation les matières suivantes, dans les quantités suivantes:

•		(grammes)	Masse mo- léculaire	Moles
	Ethylènediamine	192	60	3,2
35	Acrylamide	896	71	12,6
	Eau	896	· 	

Dans un marmite à résine, qui est équipée d'un condenseur. d'un thermomètre et d'un entonnoir à robinet, on introduit le monomère acrylamide et l'agitateur magnétique. On ajoute ensuite l'eau et le monomère acrylamide dissous dans cette eau. 5 On introduit l'éthylènediamine dans l'entonnoir à robinet. Quand la dissolution du monomère acrylamide est achevée, la température de la solution est portée à 20°C. On ajoute ensuite l'éthylènediamine en une période de 45 minutes, la température durant cette addition étant maintenue entre 20 et 33°C environ 10 par refroidissement. Une fois l'addition de l'éthylènediamine terminée, on enlève le bain de refroidissement et on laisse monter librement la température du mélange réactionnel. On observe que la température du mélange réactionnel passe par un maximum de 18°C environ après cette période de 15 minutes. 15 Le mélange réactionnel, qui à ce moment est une solution légèrement visqueuse d'une couleur or foncé, est agité pendant toute une nuit sans chauffage ou refroidissement externe. Le lendemain, on trouve dans la marmite à résine un précipité blanc, qui est séparé par filtration, lavé à l'acétone et séché 20 sous vide dans un dessicateur chauffé pendant toute une nuit à 40°C sous une pression réduite à 20 mm de Hg. La production totale est de 933,8 g soit un rendement de 84% par rapport à l'éthylènediamine. La production théorique de N,N,N',N'tétrapropionamide-éthylènediamine (TPEDA) aurait été de 1101 g. 25 La structure du produit est en accord avec l'analyse NMR (par Résonance magnétique nucléaire). D'autres analyses de caractérisation sont effectuées sur le produit de réaction. Les pourcentages en parties en poids pour les constituants atomiques du produit de réaction, calculés et ensuite déterminés 30 par analyse, donnent les résultats suivants : N Pour C14H28O4N6

Calculé: 48,70 8,14 24,4 Trouvé: 48,47 8,29 23,4

35 Un essai concernant les amines secondaires en utilisant NiCl₂/Cl₂/CS₂ donne des résultats négatifs. Le titrage indique deux points d'inflexion dus à deux fonctions amine. On trouve

que la teneur en humidité est inférieure à 1% en poids. On trouve que l produit d réaction est soluble dans l'eau quand on chauffe et insoluble dans le méthanol, DMF, l'acétone et l'éthanol.

5 Exemple 2

Préparation de N,N,N',N'-tétra/ chlorure de 2-acrylamido-2méthylbutyl triméthyl ammonium / éthylènediamine (TAMBTACEDA)

On utilise dans la préparation les matières suivantes, dans les quantités suivantes :

10		Quantité (grammes)	Masse mo- léculaire	Moles	
	Ethylènediamine	6	60	0,1	
	AMBTAC *	94	235	0,4	
	Eau	94			

15 * AMBTAC est le chlorure de 3-acrylamido-3-méthylbutyl triméthyl ammonium.

Le monomère AMBTAC, l'eau et un agitateur magnétique sont introduit dans un ballon de 500 cm3 équipé d'un thermomètre, d'un condenseur et d'un entonnoir à robinet. On introduit l'éthylènediamine dans l'entonnoir à robinet. Après dissolution du monomère AMBTAC, on ajoute l'éthylènediamine en une période de 2 minutes. Durant cette période, la température monte de 25 à 29°C. Après la fin de l'addition de l'éthylène-diamine, on chauffe le mélange réactionnel à 40°C et on le maintient à cette température pendant 2 heures. Il ne se forme pas de précipité et on porte le mélange réactionnel à une concentration de 75% en éliminant une partie de l'eau avec du benzène. On ajoute ensuite de l'acétone au mélange réactionnel et un précipité blanc hygroscopique se forme. Le précipité est séché sous vide, ce qui donne une matière vitreuse et cette matière est utilisée sans autre traitement.

La caractérisation du produit en utilisant l'analyse NMR est en accord avec la structure proposée.

Exemple 3

Préparation de N,N'-diméthyl-N,N'-dipropionamido-éthylènediamine (DMDPEDA)

On utilise dans la préparation les matières suivantes, dans les quantités suivantes :

		Quantité (grammes)	Masse mo- léculair	Moles
	N,N'-diméthyléthylène-			
	diamine (DMEDA)	88	88	1,0
5	Arylamide	142	71	2,0
	Eau	142 •		

On introduit le monomère acrylamide et l'agitateur magnétique dans un ballon de 500 cm3 à trois tubulures équipé d'un thermomètre, d'un condenseur et d'un entonnoir à robinet. On 10 ajoute ensuite l'eau et on commence l'agitation pour solubiliser le monomère acrylamide. On introduit ensuite la N,N'diméthyléthylènediamine (DMEDA) dans l'entonnoir à robinet et, une fois que le monomère acrylamide est dissous, on ajoute le DMEDA en une période de 45 minutes, la température étant 15 maintenue entre 10 et 35°C tandis qu'on refroidit. Une fois l'addition terminée, on enlève le bain de refroidissement et on laisse monter la température à 36°C. On agite le mélange réactionnel pendant toute une nuit avec chauffage ou refroidissement externe. Le lendemain, on trouve que le ballon à 20 réaction est plein d'un précipité blanc, qui est séparé par filtration et lavé à l'acétone. Le précipité blanc est séché sous vide dans un dessicateur chauffé pendant toute une nuit pour donner 134,5 grammes, ce qui représente un rendement de 59,5% par rapport à DMEDA.

La caractérisation du produit en utilisant l'analyse NMR est en accord avec la structure proposée.

On effectue d'autres analyses de caractérisation sur le produit de réaction. On calcule et on détermine par analyse les pourcentages en parties en poids des constituants atomiques du produit de réaction avec les résultats suivants :

Pour C ₁₀ H ₂₂ O ₂ N ₄	С	H	N
Calculé :	52,2	9,57	24,3
Trouvé :	50,4	9,89	24,1

25

On trouve que le point de fusion du produit de réaction est de 120°C.

Ex mpl 4

Produit de réaction ionène fonctionnel d N,N,N',N'-tétrapropionamide-éthylènediamine (TPEDA) et de 1,4-dibromobutane (DBB)

On utilise dans la préparation les matières suivantes , 5 dans les quantités suivantes :

		Quantité (grammes)	Masse mo- léculaire	Moles	
	TPEDA	17,2	344	0,05	
	DBB	10,8	216	0,05	
10	Eau	28.0			

On introduit le TPEDA et un agitateur magnétique dans un ballon de 100 cm3 à trois tubulures équipé d'un thermomètre, d'un condenseur et d'un entonnoir à robinet. Une fois le TPEDA dissous, on ajoute le DBB et ensuite le mélange réactionnel est chauffé au reflux (95-100°C) et maintenu à cette température pendant 136 heures. A des fins d'analyse, une matière solide blanche est recueillie à partir de la solution aqueuse par versement de la solution dans de l'acétone.

La caractérisation du produit par analyse NMR confirme la 20 structure attendue. On effectue d'autres analyses de caractérisation. On calcule et on détermine par analyse les pourcentages en parties en poids des constituants atomiques du produit de réaction, avec les résultats suivants :

	Pour : C ₁₈ H ₃₆ O ₄ H ₆ Br ₂	C	H	N
25	Calculé:	38,6	6,44	15,0
	Trouvé ·	4 1 .3	6.67	14.6

On détermine que la teneur en humidité du produit de réaction est de 8,2% en poids.

Exemple 5

Produit de réaction ionène fonctionnel de N,N'-diméthyl-N,N'-dipropionamide-éthylènediamine (DMDPEDA) et de 1,4-dibromo-butane (DBB)

On utilise dans la préparation les matières suivantes dans les quantités suivantes :

35

	Quantité (grammes)	Mass mo- léculaire	Moles
DMDPEDA	100	230	0,435
DBB	94	216	0,435
Eau	194		

On introduit le DMDPEDA, le DBB et l'eau dans un ballon de 500 cm3 équipé d'un thermomètre et d'un condenseur. L'agitation est effectuée avec un agitateur magnétique. La solution des ingrédients est chauffée au reflus (95-100°C) et maintenue à cette température pendant cinq jours. Après ce chauffage, la solution est concentrée et versée dans du méthanol, et on recueille un précipité blanc.

La caractérisation du produit en utilisant l'analyse NMR indique la structure prévue. On effectue d'autres analyses

15 de caractérisation sur le produit de réaction ionène fonctionnel. On calcule et on détermine par analyse les pourcentages en parties en poids des constituants atomiques du produit de réaction, avec les résultats suivants:

Pour : C ₁₄ H ₃₀ N ₄ O ₂ Br ₂	C	H	N
Calculé :	37,7	6,72	12,6
Trouvé :	41.6	6.86	11.5

On observe que la teneur en humidité du produit de réaction est de 9,0% en poids. On observe que le début de décomposition du produit de réaction se produit à 117°C.

25 Exemple 6

5

10

20

35

Produit de réaction ionène fonctionnel de N,N,N',N'-tétra-(chlorure de 3-acrylamido-3-méthylbutyl triméthyl ammonium) éthylènediamine (TAMBTACEDA) et de 1,4-dibromobutane (DBB)

On utilise dans la préparation les matières suivantes dans les quantités suivantes :

	Quantité (grammes)	Masse mo- léculaire	Moles
TAMBTACEDA	25	1000	0,025
DBB	5,4	216	0,025
Eau	22.1		

Le TAMBTACEDA, le DBB et l'eau sont combinés dans un ballon de 100 cm3 à une seule tubulure. Le mélange réactionnel est

chauffé au reflux (95-100°C) pendant cinq jours. Apr's la fin du chauffag, la solution est concentrée sur un évaporateur rotatif et une matière solide est précipitée par l'addition d'acétone. L'analyse NMR confirme la structure prévue. On effectue des analyses de caractérisation supplémentaires sur le produit de réaction. On calcule et on détermine par analyse les pourcentages en parties en poids des constituants atomiques du produits de réaction, avec les résultats suivants:

Pour: C₅₀H₁₀₈N₁₀O₄Cl₄Br₂ C H N

10 Calculé: 49,4 8,91 11,5

Trouvé: 42,6 9,01 10,5

On trouve que la teneur en humidité du produit de réaction est de 14,6% en poids.

Exemple 7

15 Electroconductivité

Dans ce procédé, l'électroconductivité des compositions de polymères ionènes fonctionnels est déterminée sous la forme de la résistance au passage d'un courant électrique quand les compositions sont appliquées sur un support plat. Dans le 20 présent exemple, on utilise du papier comme tel support.

Une solution de la composition de polymère à essayer est préparée et formée sur un papier de support utilisable pour l'application de revêtements électroconducteurs (comme du papier pelure de Bergstrom pesant 9,072 kg par rame de 25 278,7 m2, soit environ 32,5 g/m2) au moyen d'une barre de tirage à enroulement de fil métallique Meyer. Les variations dans les épaisseurs de revêtement sont obtenues en faisant varier la grosseur de la barre de tirage utilisée. Le papier revêtu est rendu sec au toucher dans un four maintenu à 105°C. 30 Après séchag, le papier est conditionné dans une pièce à conditions constantes pendant au moins 16 heures, après quoi le papier conditionné est placé dans une pièce maintenue à une humidité relative de 13%, dans laquelle le papier est conditionné pendant au moins 24 heures. Le papier revêtu (coupé à 35 une largeur de 8,065 cm et mesuré) est ensuite passé dans un Keithly Resistivity Adapter, la face revêtue en dessous, où on applique une tension de 100 volts. Le courant électrique

passant à trav rs la surface du papier de support revêtu st lu en utilisant un Keithly Electrometer. Le courant électrique est lu en ampères et la résistivité de surface est calculée par la relation suivante :

Résistivité de surface (ohms) = $53,4 \times V/A$

V = tension appliquée

30

A = lecture sur l'électromètre, en ampères

Les résultats de l'essai d'électroconductivité sont résumés dans le tableau ci-dessous :

10	Composition	Poids de revêtement g/m2	Résistivité de surface à 13% d'humidité relative
	TPEDA/DBB ¹	2,60	> 10 ¹⁵
	H	1,55	>10 ¹⁵
15	n	1,29	\10 ¹⁵
	n	0,18	· >10 ¹⁵
		0,26	>10 ¹⁵
	DMDPEDA/DBB ²	2,60	4,45 x 10 ¹⁵
	n	2,12	5,34 x 10 ¹⁵
20	n	1,55	> 10 ¹⁵
	Ħ	1,04	>10 ¹⁵
	n	0,26	710 ¹⁵
	TAMBTACEDA/DBB ³	2,28	8,34 x 10 ¹⁵
	11	1,79	1,07 x 10 ¹⁵
25	11	2,12	1,41 x 10 ¹⁵
	Ħ	1,04	1,98 x 10 ¹⁵
	#	0,18	3,56 x 10 ¹⁵
	•	0,26	>10 ¹⁵

- 1) TPEDA/DBB = le produit de réaction ionène fonctionnel de .

 l'exemple 5.
- 2) DMDPEDA/DBB = Le produit de réaction ionène fonctionnel de l'exemple 6.
- 3) TAMBTACEDA/DBB = Le produit de réaction ionène fonctionnel de l'exemple 7.

Exemple 8

5

Résistance mécanique à sec

Les compositions de polymères ionènes fonctionnels sont évaluées en ce qui concerne la résistance mécanique à sec en préparant une série de feuilles faites à la main sur une machine Noble Hand pour formation de feuilles à la main, en utilisant comme additifs les diverses compositions de polymères. Les feuilles faites à la main sont conditionnées à 50% d'humidité relative à 21°C pendant un minimum de 24 heures. Les feuilles faites à la main sont ensuite soumises à des essais de résistance à l'éclatement et de résistance à la traction, les résultats de ces essais étant exprimés en pourcentage d'augmentation par rapport aux essais à blanc. Les feuilles faites à la main utilisées pour les essais à blanc sont préparées dans les mêmes conditions, à ceci près qu'on n'utilise pas de composition de polymère comme additif améliorant la résistance mécanique à sec.

La pâte à papier utiliser pour préparer les feuilles faites à la main est une pâte au sulfite de bois dur blanchie. La "freeness" est de 650 cm3 Schopper Reigler. On ajoute 2% d'alun. Les composés polymères améliorant la résistance à sec sont ajoutés dans la caisse à pâte en tête de machine et y sont mélangés pendant 3 minutes. La préparation est effectuée dans des milieux acides et alcalins, les pH de la caisse à pâte en tête de machine et du moule à feuilles étant réglés à 4,5 25 et à 8,6 avec du H₂SO₄ 0,5N. Il n'y a pas de circulation d'eau blanche durant la préparation. Les feuilles sont séchées pendant 5 minutes à 110°C avant conditionnement et évaluation. La résistance à l'éclatement est déterminée à l'aide d'un Mullen Tester conformément à la norme TAPPI T 403. La résistance à la traction est déterminée à l'aide d'un instrument TMI conformément à la norme TAPPI T 404.

Les résultats des déterminations de résistance mécanique à sec sont résumés dans le tableau suivant.

			pH = 4,5			
	Composition	Quantité utilisée kg/tonne	Résistance à la traction à sec kg/15mm	% d'amé- lioration	Ecla- tement kg/cm2	% d'a- mélio- ration
5			3,00		0,64	
	TPEDA/DBB	. 9,07	3,10	3	0,72	10
	DMDPEDA/DBB	9,07	3,20	6	0,84	30
	TAMBTACEDA/DBB	9,07	3,00		0,77	20
			pH = 8,6		•	
100			2,83		0,84	
	TPEDA/DBB	9,07	2,92	3	0,82	-2,5
	DMDPEDA/DBB	9,07	3,05	8	0,88	4
	TAMBTACEDA/DBB Exemple 9	9,07	3,10	10	0,95	12,5

15 Résistance mécanique à l'état humide

Les propriétés d'amélioration de la résistance mécanique à l'état humide présentées par les compositions de polymères ionènes sont évaluées d'une manière similaire à celle décrite dans l'Exemple 9. Une pâte Kraft de bois dur et bois mou 20 (50/50) blanchie est raffinée à une "freeness" Schopper Reigler de 750 cm3. Des portions de la pâte sont mélangées avec les compositions essayées comme additifs d'amélioration de la résistance mécanique à l'état humide à raison du pourcentage indiqué dans le tableau ci-dessus (par rapport aux matières solides de 25 la pâte. L'opération de mélange est effectuée au moyen d'un agitateur Heller pendant une minute, puis le mélange est transféré au doseur d'une machine Noble Hand de formation de feuilles à la main. La pâte est mise sous la forme de feuilles faites à la main pesant environ 47. g/m2, en poids à sec, qui sont 30 séchées pendant 5 minutes à 111°C et ensuite durcies à 105°C pendant 2 heures. Dans un essai à blanc, une feuille faite à la main est préparée de la même manière, à ceci près qu'on n'utilise pas d'additif de résistance mécanique à l'état humide. Les feuilles faites à la main sont conditionnées à 22°C et à 35 50% d'humidité relative pendant au moins 24 heures. Les feuilles sont essayées sur un instrument TMI en ce qui concerne la résistance à la traction à sec ainsi que la résistance à la

traction à l'état humide après immersion pendant 10 minutes dans de l' au distillée. Le rapport de la r'sistanc à la traction à l'état humide à la résistance à la traction à sec exprimé en pourcentage est la résistance mécanique à l'état humide.

Les résultats des essais qui viennent d'être décrits sont résumés dans le tableau ci-dessous.

96	de	résistance	à	l'état	humide.	$=$ H σ	4.5	
~	uo.	T COTO COTTCO	•	Teran	Humrac.	D11	7.7	

10	Composition	Proportion 0,5%	Proportion 1,0%	Proportion 2,0%			
	Essai à blanc	7,3					
	TPEDA/DBB	7,4	7,4	6,2			
	Ħ	7,1	8,0	8,4			
	Ħ	6,3	6,2	5,8			
15	#	8,0	8,4	8,8			
•	11	8,1	8,0	9,4			
	DMDPEDA/DBB	7,4	6,0	7,4			
	11 .	7,1	8,9	9,1			
	n	7,2	8,8	10,7			
20	n .	7,6	9,0	9,7			
	TAMBTACEDA/DBB	6,3	6,6	7,6			
•	% de résistance à l'état humide, pH = 7,5						
	Essai à blanc	8,6		·			
	TPEDA/DBB	7,5	7,8	10,5			
25	W	6,6	7,6	8,0			
	Ħ	8,0	8,5	8,0			
	11	7,1	. 7,4	7,9			
	Ħ	8,0	8,2	8,4			
	DMDPEDA/DBB	7,0	7,1	7,4			
30	. #	8,2	6,5	7,0			
		7,6	6,5	8,5			
•	# .	8,5	7,5	8,1			
	TAMBTACEDA/DBB	7,7	6,5	7,8			

Exempl 10

Inhibition d la corrosion

Les propriétés d'inhibition d la corrosion pour les compositions de polymères ionènes fonctionnels sont déterminées par polarisation potentiostatique. Ce procédé fournit un moyen simple et direct de détermination quantitative de la corrosion métallique en mesurant l'effet polarisant d'un courant appliqué sur l'équilibre naturel des courants partiels anodique et cathodique propres à la réaction d'oxydation/réduction de la 10 corrosion, et le déplacement résultant du potentiel d'une électrode en métal qui subit cette corrosion. Le courant appliqué est mesuré en fonction du potentiel de l'électrode de corrosion, qui est commandée par un potentiostat. En particulier, la méthode d'extrapolation à pente Tafel est utilisée 15 pour déterminer les vitesses de corrosion. Le potentiel de l'électrode active (de corrosion) est reporté en fonction du logarithme du courant appliqué. La courbe résultante est linéaire dans la région dite de Tafel et elle est extrapolée jusqu'à la valeur du potentiel de corrosion, qui est le poten-20 tiel auguel le métal de l'électrode active se corrode dans un environnement aqueux aéré. Le point de rencontre avec l'axe correspond à la vitesse de corrosion du système exprimée en densité de courant. Pour transformer cette valeur en l'expression plus classique en millièmes de pouce par an (mpy, pouce = 2,54 cm) 25 ou en milligrammes par décimètre carré et par jour (mdd), on utilise la conversion suivante :

mpy = 0,46 Iµa/cm2 mdd = 2,5 Iµa/cm2

où Iµa/cm2 est la densité de courant au point de rencontre 30 avec l'axe exprimée en milliampères par centimètre carré. Cette conversion est basée sur la relation de la densité de courant à l'équilibre ou du potentiel de corrosion et de la quantité de fer consommée par corrosion [exprimée en milligrammes par décimètre carré de surface par jour (mdd) ou en 35 millièmes de pouce par an (mpy)] qui peut être déduite de la loi de Faraday. Par exemple, une densité de courant de 4,0 x 10⁻⁷ ampères/cm2 est égale à 1,0 mg/dm2/jour. Les essais ont 'té conduits dans de l'eau synthétique de Pittsburgh à un pH initial de 7,0 avec le pH final indiqu' dans le tableau ci-dessous. On utilisait des électrodes en acier dans les cellules d'essai de polarisation et les concentrations de l'inhibiteur de corrosion étaient calculées en matière active. Les résultats des essais de polarisation potentiostatique sont indiqués dans le tableau de résultats ci-dessous.

	Composition	Dose ppm	pH final	Vitesses de corrosion mdd
10	TPEDA	100	7,7	61
	ti	500	7,6	69
	TPEDA/DBB	100	7,6	59
	11	- 500	7,3	65
	DMDPEDA	100	7,8	59
15	11	500	7,6	110
	TAMBTACEDA	100	7,7	71
	u .	500	7,8	71
	DMDPEDA/DBB	100	7,6	81
	II	500	7,3	90
20	TAMBTACEDA/DBB	100	7,6	50
	n .	500	. 7,5	66
	Témoin			90 - 95

REVENDICATIONS

1 - Une composition de polymère représentée

5 par la formule :

10
$$- \left[\begin{array}{c|c} R_{1} & R_{1} \\ R_{1} & R_{1} \\ R_{1} & A^{0} & R_{1} \end{array} \right]_{n}$$

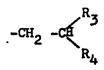
dans laquelle R représente le groupe CH₂ et/ou un groupe CH₂ substitué dans lequel un des atomes d'hydrogène du groupe est remplacé par un groupe alcoyle ou hydroxyméthyle;

Y est choisi parmi :

35

15

R4 représente le groupe



où R₃ est de l'hydrogène, un halogène ou un groupe alcoyle, cycloalcoyle, aryle, alcaryle ou aralcoyle et

R₄ est choisi parmi

-C = N , -C-OR₅ ,

où R₃ a la même signification que ci-dessus;

R₅ est choisi parmi les groupes alcoyle, cycloalcoyle et alcoxyalcoyle;

25 R₆ a la même signification que R₅ ou peut être en outre un groupe aryle;

R₇ et R₈ sont choisis chacun indépendamment parmi l'hydrogèn et les groupes alcoyle, cycloalcoyle, aryle, alcaryle, aralcoyl et alcoxyalcoyle;

R₂ est une chaîne alcoyle droite ou ramifiée de 1 à 18 atomes de carbone, qui peut être intérrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène ou de soufre; ou un groupe aralcoyle ou cycloalcoyle;

A est un anion; et

10

15

20

30

35

x et y sont des nombres entiers de 1 à 10; et n est un nombre entier.

2 - Une composition de polymère ayant des mailles réprésentées par la formule :

dans laquelle R est CH₃ ou CH₂CH₂CONH₂; X est Cl ou Br; et Y est de l'oxygène ou est absent.

3 - Une composition de polymère ayant des mailles 10 représentées par la formule :

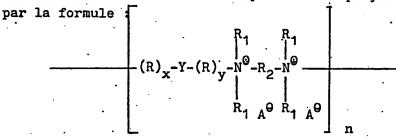
dans laquelle R est

30

35.

25 X est Cl ou Br; et Y est de l'oxygène ou est absent.

4 - Un procédé pour améliorer les propriétés de résistance mécanique à sec du papier, selon lequel on ajoute à la pâte à papier utilisée pour la préparation de ce papier une quantité efficace d'une composition de polymère représentée



dans laquelle R représente le groupe CH₂ et/ou un groupe CH₂ substitué dans lequel l'un des atomes d'hydrogène du groupe est remplacé par un groupe alcoyle ou hydroxyméthyle;

Y est choisi parmi:

R₁ représente le groupe :

dans lequel R_3 est de l'hydrogène, un halogène ou un groupe alcoyle, cycloalcoyle, aryle, alcaryle ou aralcoyle; et R_4 est choisi parmi

$$-C = N , -C-OR_5 ,$$

$$0 -C-OR_5 ,$$

$$0 R_7 -C-N R_8 ,$$

20

25

où R_3 à la signification indiquée ci-dessus;

R₅ est choisi parmi les groupes alcoyle, cycloalcoyle et alcoxyalcoyle;

R₆ a la même signification que R₅ ou peut être en outre un groupe aryle;

R₇ et R₈ sont choisis chacun indépendamment parmi l'hydrogène et les groupes alcoyle, cycloalcoyle, aryle, alcaryle, aralcoyle et alcoxyalcoyle;

R₂ est une chaine alcoyle droite ou ratifiée de 1 à 18 atomes de carbone, qui peut être interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène ou de soufre; ou un groupe aralcoyle ou cycloalcoyle;

A est un anion; et

10

15

25

30

35

x et y sont des nombres entiers de 1 à 10; et n est un nombre entier.

5 - Un procédé pour améliorer les propriétés
de résistance mécanique à l'état humide du papier, selon lequel
on ajoute à la pâte à papier utilisée pour préparer ce papier
une quantité efficace d'une composition de polymère représentée
par la formule :

dans laquelle R représente le groupe CH₂ et/ou un groupe CH₂ substitué dans lequel un des atomes d'hydrogène du groupe est remplacé par un groupe alcoyle ou hydroxyméthyle;

Y est choisi parmi

où R_3 est de l'hydrogène, un halogène ou un groupe alcoyle, cycloalcoyle, aryle, alcaryle ou aralcoyle et R_{L} est choisi parmi

$$-C = N \qquad -C - OR_{5}$$

$$0 \qquad 0 \qquad R_{7}$$

$$-C - R_{6}$$

$$0 \qquad R_{7}$$

$$-C - N \qquad R_{8}$$

$$0 \qquad R_{8}$$

$$-C - OR_{5} \qquad R_{8}$$

$$0 \qquad R_{8}$$

$$-C - NH - R_{5} - N^{\Theta} - R_{3}$$

$$R_{3} \qquad A^{\Theta}$$

où R_3 a la même signification que ci-dessus;

 R_{5} est choisi parmi les groupes alcoyle, cycloalcoyle et . alcoxyale yle;

 R_6 a la même signification que R_5 ou peut êbre en outre un groupe aryle;

R₇ et R₈ sont choisis chacun indépendamment parmi l'hydrogène et les groupes alcoyle, cycloalcoyle, aryle, alcaryle, aralcoyle et alcoxyalcoyle;

R₂ est une chaîne alcoyle droite ou ramifiée de 1 à 18 atomes de carbone, qui peut être interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène ou de soufre; ou un groupe aralcoyle ou cycloalcoyle:

A est un anion; et

x et y sont des nombres entiers de 1 à 10; et n est un nombre

6 - Un produit du type papier revêtu comprenant 15 .. un papier de support sur lequel est appliqué un revêtement électroconducteur comprenant une composition de polymère représentee par la formule :

dans laquelle R représente le groupe CH2 et/ou un groupe CH2 substitué dans lequel un des atomes d'hydrogène du groupe est remplacé par un groupe alcoyle ou hydroxyméthyle;

Y est choisi parmi

30

20

. 25

$$^{\text{H}}_{\text{-C-}}$$
, $^{\text{-N-}}$, $^{\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{O-}}$, $^{\text{-OCHCH}_2\text{O-}}$ $^{\text{CH}_3}$, $^{\text{-OCH}_2\text{O-}}$, $^{\text{-SO-}}$, $^{\text{-SO}}$, $^{\text{-SO}}$, et aryle;

R, représente le groupe

10

-CH₂ -CH R₄

où R₃ est de l'hydrogène, un halogène ou un groupe alcoyle, cycloalcoyle, aryle, alcaryle ou aralcoyle et

R₄ est choisi parmi

-C-OR₅,

20

0 || -C-R₆

-C = N

C-N R7

· 25

35

30 où R₃ a la même signification que ci-dessus;

R₅ est choisi parmi les groupes alcoyle, cycloalcoyle et alcoxyalcoyle;

 R_6 a la même signification que R_5 ou peut être en outre un groupe aryle;

R₇ et R₈ sont choisi chacun indépendamment parmi l'hydrogène et les groupes alcoyle, cycloalcoyle, aryle, alcaryle, aralcoyle, et alcoxyalcoyle;

R₂ est une chaîne alcoyle droite ou ramifi'e de 1 à 18 atomes

de carbone, qui peut être interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène ou de soufre; ou un groupe aralcoyl ou cyclo-alcoyle;

A est un anion; et

x et y sont des nombres entiers de 1 à 10, et n est un nombre 5 entier.